

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-280088

(43) 公開日 平成4年(1992)10月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14		C 8715-3K		
B 0 1 J 23/34		A 8017-4G		
23/64	1 0 4	A 8017-4G		
27/224		A 6750-4G		
35/04	3 0 1	Z 8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-40256

(22) 出願日 平成3年(1991)3月6日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 井上 隆

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72) 発明者 森山 徹夫

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ

(57) 【要約】

【目的】 脱臭機能を兼ね備えたセラミックヒータにおいて、ヒータ温度が低い場合の脱臭機能を改善する。

【構成】 セラミックヒータを、S i C系の多孔質ハニカム状導電性セラミック焼結体で構成すると共に、その表面に二酸化マンガン系触媒粒子を担持し、さらに必要に応じて貴金属系触媒粒子を担持させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素を主成分とする多孔質状の導電性セラミック焼結体から成り、ハニカム状の構造をもち、その表面に二酸化マンガン系触媒粒子が担持されてなるセラミックヒータ。

【請求項2】 最表面に貴金属系触媒粒子が担持されてなる請求項1のセラミックヒータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温風発生装置に用いるセラミックヒータに関し、特に脱臭機能を兼ね備えたセラミックヒータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の温風発生装置に用いる電気ヒータは次の2つに大別される。

(1) 金属系電気抵抗体を使用したもの。

(2) 正特性セラミックヒータ素子を使用したもの。

これらのヒータは共に、ヒータとしての機能を十分に有しているが、通常、脱臭機能は持ち合わせてはいなかった。ところが、最近家庭での利用に伴ない、かかる温風発生装置に脱臭機能を有するものが要望されるようになった。例えば電気温風暖房機による室内の煙草等の脱臭や、調理機器、特にコンベクション型電子レンジに於ける調理時の食品から出る臭いの脱臭である。そこで、本発明者らは、先にヒータ機能と脱臭機能を合わせ持つセラミックヒータを提案している(実願平2-12227号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記提案のセラミックヒータにおいては、貴金属系触媒だけがセラミックヒータ表面に担持されているため、次の様な問題点があった。

(1) ヒータ温度が低い場合に触媒効果が充分でなく脱臭性が劣る。

(2) 温風暖房機として使用した場合、冬期の温風発生時には脱臭できるが、夏期の温風が不必要な時には、脱臭機として使用することができない。

【0004】これらの問題を解決するために常温でも脱臭できる方法であるオゾン脱臭を併用することが考えられる。この方法は、すでに冷蔵庫の脱臭装置にも利用されており、通風路中へオゾン発生装置によりオゾンを送り込み、臭気成分をオゾンで分解し、残ったオゾンはオゾン分解触媒(通常二酸化マンガン系のハニカム構造体)を通過させることにより分解(酸素に変換)する方法である。

【0005】しかし、前記提案のセラミックヒータとオゾン脱臭を併用しようとした場合、発熱体としてのハニカム状セラミックヒータとオゾン分解のためのオゾン分解用ハニカムセラミックの両方が必要となり、構造上、

複雑に成るばかりか、大きな容積が必要となり、コストも高いものとなる欠点があった。

【0006】本発明はかかる状況下でなれたものであり、ことに、脱臭性能に優れ、ヒータ温度が低い場合においても、高い脱臭効果が得られ、脱臭機のみとしても使用できるセラミックヒータを提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、炭化珪素を主成分とする多孔質状の導電性セラミック焼結体から成り、ハニカム状の構造をもち、その表面に二酸化マンガン系触媒粒子が担持されてなるセラミックヒータが提供される。さらに本発明によれば、上記二酸化マンガン系触媒粒子担持面(最表面)にさらに貴金属系触媒が担持されたセラミックヒータが提供される。

【0008】この発明のセラミックヒータにおける多孔質状の導電性セラミック焼結体は、炭化珪素(SiC)の粒子を、非酸化雰囲気(例えば、窒素、アルゴン中等)で加熱集合焼結することにより得られる。ここで炭化珪素以外にも窒化珪素(Si₃N₄)等の粒子が含まれていてもよく少なくともセラミックヒータとして機能する炭化珪素を主体とするセラミック焼結体であればよい。

【0009】かかる焼結体の形態は、ハニカム状とされる。かかるハニカム状には、六角格子状のみならず、四角格子状、三角格子状、円格子状等の種々の格子状のものが含まれる。かかる形態の焼結体は、対応する型内で上記集合焼結を行うことにより得ることができる。

【0010】かかるSiC系セラミック焼結体の表面に二酸化マンガン系触媒粒子を担持することにより、この発明のセラミックヒータが得られる。ここで二酸化マンガン系触媒粒子とは、二酸化マンガンを主体とする無機粒子を意味する。

【0011】かかる触媒粒子の担持は、例えば、マンガニオンや水酸化マンガンを含む水溶液を含浸、塗布等により上記導電性セラミック焼結体の表層にマンガンの酸化物あるいは水酸化物として析出させ、その後高温加熱処理で二酸化マンガンに変換することにより行うことができる。この担持量はハニカム成形体外寸容量1000cm³に対して20~100g程度が適している。

【0012】また、かかる二酸化マンガン系触媒粒子担持セラミックヒータの表面への貴金属粒子の担持も、前記と同様に貴金属(例えば、白金、パラジウム、ロジウム等)の酸水溶液を用いて同様に表面含浸及び加熱処理することにより行なうことができる。

【0013】このようにして得られる本発明のセラミックヒータには通常、一対の電極が備えられ、必要に応じて電源系と共に所定の気体流路内に配置される。

【0014】

【作用】本発明のセラミックヒータは、導電性を有する

SiC系の材料であるため、電流を流すことにより発熱体としての機能を持つと共に、表面に二酸化マンガ系触媒粒子が担持されているため、オゾンの分解機能を持つ。そして構造がハニカム状となっているため表面積も大きく、温風発生ヒータとしての効率が優れている。さらに脱臭の目的でオゾンを含む空気が、このハニカムヒータと接触した場合、表面の二酸化マンガ系によりオゾンが分解されると共に臭気成分等も分解される。この二酸化マンガ系触媒を担持した上に、さらに貴金属触媒を担持した場合には、ヒータとして加温の際、オゾンを用いることなく貴金属触媒との触媒併用作用により脱臭することができる。

【0015】

【実施例】以下、この発明の実施例により更に具体的に説明するが、この発明は、これらの実施例に限定されることはない。

【0016】本発明のセラミックヒータの作製方法を以下述べる。

【0017】炭化珪素粉末（平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ ）70重量部、金属シリコン粉末（平均粒径 $5.9\mu\text{m}$ ）30重量部、成形助剤としてメチルセルロース系有機樹脂バインダー及び脂肪酸ソルビタンエステルポリエチレングリコール 合計12重量部並びに水21重量部を加え、ミキサーで約5分混合した。この混合物をコンテナスニードで充分混練した後に高圧真空押出成型機で外寸約 $140\times40\text{mm}$ 、セル寸法 $2.2\times2.2\text{mm}$ 、リップ厚 0.5mm の角形ハニカムを成型圧力 60kg/cm^2 で押出成型し、適当な寸法に切断後乾燥し、その後、窒素雰囲気中で $500^\circ\text{C}\cdot3$ 時間脱バインダーした後に窒素雰囲気中 $1400^\circ\text{C}\cdot6$ 時間反応焼結させ、炭化珪素と窒化珪素の複合体から成る多孔質のセラミック焼結体を形成した。このハニカム焼結体を、マンガニオン又は水酸化マンガンを含む水溶液中に浸漬し、多孔質体のセラミック焼結体の表面にマンガンの酸化物又は水酸化物を含浸させた後乾燥させて約 500°C で焼き付けすることにより本発明のセラミックヒータ（サンプルA）を得た。その後、白金の酸水溶液中に焼結体を浸漬し、前記と同様に処理して最表面に白金系触媒粒子を担持することにより本発明の別のセラミックヒータ（サンプルB）を得た。

【0018】上記サンプルA及びB共に厚さ約 15mm に切断し、相対する2面に溶射によりアルミ皮膜を形成し電極とした。

【0019】この様にして作成したセラミックヒータの説明図を図1に示す。ハニカムヒータ1は常温抵抗 12Ω （約 250°C では 8.3Ω のNTC特性をもつ）をもち外寸法 140 （幅） $\times 40$ （高） $\times 15$ （奥行） mm で高さ方向に相対する電極2が形成されており、この電極2にリード板3を介して電圧を印加させ発熱させる。セル4は、寸法 $2.2\times2.2\text{mm}$ で厚み 0.5mm のノブ5で囲われた空孔で奥行方向に貫通している。

【0020】図2にハニカムヒータ1の表面に二酸化マンガ系触媒を担持した時又さらにその表面に白金系触媒を担持した時の模式図を示す。このようにSiC粒子6の廻りを金属シリコンが一旦気相を介して、窒化された微細な窒化珪素粒子7aや窒化珪素粒子7bがとり囲み、これらの微細粒子7の表面に二酸化マンガ系粒子8が担持されている（図2（ロ）：A部拡大図）。また図2（ハ）は微細窒化珪素粒子7の表面あるいは二酸化マンガ系粒子8の表面上に、さらに白金粒子9が担持されている状態（A部：拡大図）を示す。

【0021】図3は、図1で示したハニカムヒータ1を利用したオゾン脱臭機能付き温風発生機の説明図であり、モータ10に接続されたファン11により送風路12に煙草臭等を含む冷風が送り込まれる。通風路12内に設置されているオゾン発生素子13は、高圧発生機14と接続されており通電によりオゾンが発生する。通風路12に送り込まれた煙草臭等を含む冷風は、オゾン発生素子13から発生するオゾンと混合され、臭気はオゾンと接触することにより分解脱臭される。

【0022】その後、冷風は整流板15で整流されハニカムヒータ1を通過する。この時、冷風中には、オゾンで完全に脱臭されなかった一部の残存臭気とオゾンの一部がふくまれているが、ハニカムヒータ1を通過する際にその表面に担持されている二酸化マンガ系触媒粒子と接触することによりオゾンは分解され酸素に変換される。また、この時、同時に残存臭気も分解され、ハニカムヒータ1を通過してきた冷風は、脱臭された無臭に近い冷風となる。従って、暖房として使用するときには、ハニカムヒータ1に形成されている電極2に 100V の交流を印加することによって無臭に近い温風が出てくる。例えば、送風量毎分 0.8m^3 にした時、平均温風温度は約 120°C （室温 20°C 時）で、ヒータの平均温度は約 250°C 、電力は 1200W である。

【0023】最表面に白金系触媒粒子を担持した場合は、暖房時、オゾンが発生させずに脱臭することもできる。これは、臭気を含む冷風が、発熱しているハニカムヒータ1を通過する際に、過熱された白金系触媒粒子9と接触し、臭気は、白金系触媒粒子9により直接酸化脱臭され、無臭に近い温風となつてでてくる事になる。当然のことであるが、この時オゾン脱臭も併用すれば、脱臭効果はさらに向上することになる。

【0024】図4は、二酸化マンガ系触媒をヒータ外寸容量 1000cm^3 に対して約 60g 担持した時の、ヒータ温度に対するオゾン除去率を示したグラフである（SV値 $100,000/\text{hr}$ ）。また、図5は、アンモニア 80ppm を含む空気にオゾン 100ppm を混合させ二酸化マンガ系触媒が担持されたハニカムヒータを通過させた時のヒータ温度に対するアンモニア除去率を示したグラフである。（SV値 $180,000/\text{hr}$ ）。この図からわかるように、セラミックヒータを1パス通過時では、完全に

5

除去することは困難であるが、通常空気清浄機として使用する場合はパス回数が多くなり、運転時間の経過と共に除去率は上昇する。

【0025】図6及び図7、最表面に白金系触媒をヒータ外寸容量1000cm³に対し約1g担持した時のヒータ温度に対するCO除去率及びアンモニア除去率を示すグラフであり、優れた脱臭効果が表されていることが判る。

【0026】

【発明の効果】この発明によれば、ハニカム状の構造をもつ多孔質状でその表面に二酸化マンガ系触媒粒子が担持された導電性SiC焼結体は、発熱体としての機能とオゾン分解触媒としての機能を合わせ持ち、さらに最表面に白金系触媒粒子を担持する事により、通常の酸化触媒機能も奏される。従って、本発明によりオールシーブズタイプの空気清浄機で冬季には暖房機にもなるセラミックヒータの提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のハニカムヒータの構成説明図。

【図2】二酸化マンガ系触媒粒子及び最表面に白金系触媒粒子を担持したこの発明のセラミックヒータの模式図である。

【図3】この発明のセラミックヒータを用いた空気清浄機機能付き温風発生機の構成説明図である。

【図4】この発明のセラミックヒータのヒータ温度に対するオゾン除去率の関係を例示するグラフ図である。

6

【図5】この発明のセラミックヒータのオゾン併用時におけるヒータ温度に対するアンモニア除去率の関係を例示するグラフ図である。

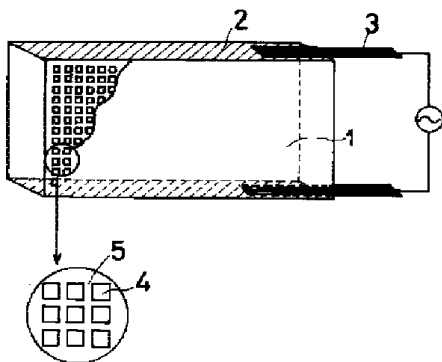
【図6】この発明のセラミックヒータの白金系触媒を担持した時のヒータ温度に対するCO除去率の関係を例示するグラフ図である。

【図7】この発明のセラミックヒータの白金系触媒を担持した時のヒータ温度に対するアンモニア除去率の関係を例示するグラフ図である。

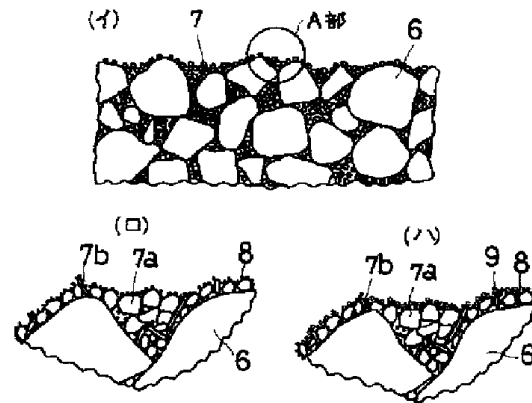
【符号の説明】

- 1 セラミックヒータ
- 2 電極
- 3 リード板
- 4 セル
- 5 リブ
- 6 SiC粒子
- 7 窒化珪素粒子
- 8 二酸化マンガ粒子
- 9 白金粒子
- 10 モータ
- 11 ファン
- 12 送風機
- 13 オゾン発生素子
- 14 高圧発生機
- 15 整流板

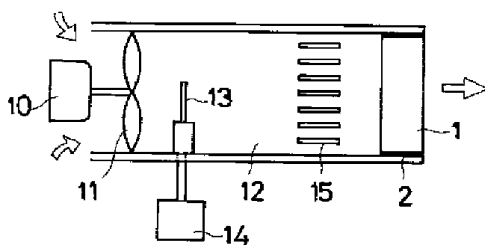
【図1】



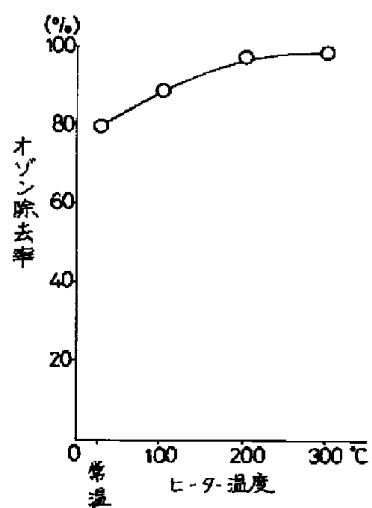
【図2】



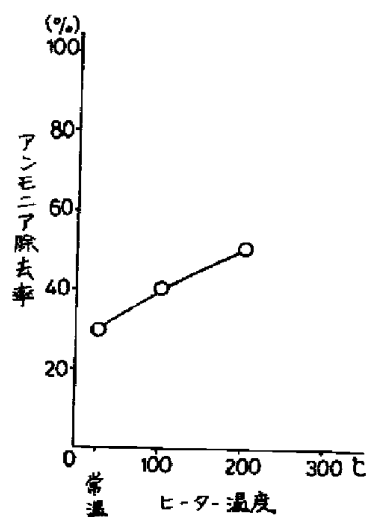
【図3】



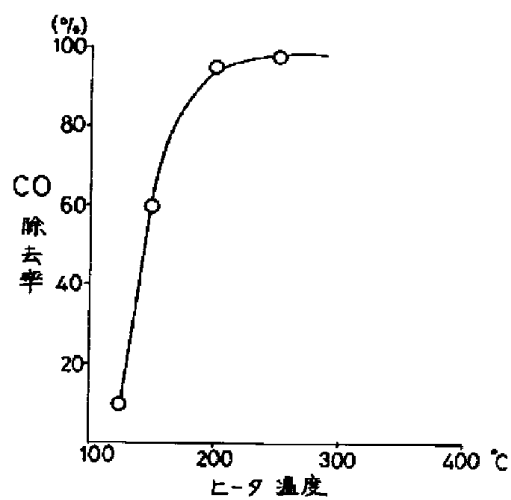
【図4】



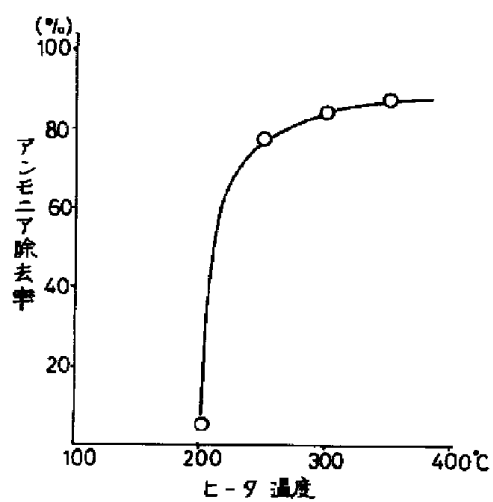
【図5】



【図6】



【図7】



DERWENT-ACC-NO: 1992-378391

DERWENT-WEEK: 199848

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ceramic heater with improved
deodorisation at lower temp. has
manganese di:oxide catalyst on
outermost surface of honeycomb
structured, porous,
electroconductive silicon,
carbide ceramic

INVENTOR: INOUE T; MORIYAMA T

PATENT-ASSIGNEE: SHARP KK[SHAF]

PRIORITY-DATA: 1991JP-040256 (March 6, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 04280088 A	October 6, 1992	JA
JP 2818039 B2	October 30, 1998	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04280088A	N/A	1991JP-040256	March 6, 1991
JP 2818039B2	Previous Publ	1991JP-040256	March 6, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B01J23/34 20060101
CIPS	B01D53/86 20060101
CIPS	B01J23/64 20060101
CIPS	B01J23/656 20060101
CIPS	B01J27/224 20060101
CIPS	B01J35/02 20060101
CIPS	B01J35/04 20060101
CIPS	H05B3/14 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04280088 A**BASIC-ABSTRACT:**

The heater made of a porous electroconductive ceramic sinter based on silicon carbide has honeycomb structure and a manganese dioxide gp. catalyst is carried on it surface. Pref. the precious metal gp. catalyst particle is carried on outermost surface.

ADVANTAGE - The heater has improved deodorisation at lower temp.

In an example, a mixt. of 5.5 microns dia. SiC powder, a 5.9 microns dia. metallic Si powder, methyl cellulose gp. binders and water was mulled in a continuous kneeder, extruded to rectangular honeycomb mould (outer dimension = 140 by 40 mm, cell dimension = 2.2 by 2.2 mm, rib thickness = 0.5 mm), cut to required dimension, dried, heated for 3 hrs. at 500 deg. C in N₂, sintered for 6 hrs., at 1400 deg. C to form a porous ceramic sinter, manganese dioxide catalyst was deposited on its surface by conventional wet system. A test of the heater with ozone generator showed improved deodorisation

TITLE-TERMS: CERAMIC HEATER IMPROVE DEODORISE
LOWER TEMPERATURE MANGANESE DI OXIDE
CATALYST OUTER SURFACE HONEYCOMB
STRUCTURE POROUS ELECTROCONDUCTING
SILICON CARBIDE

DERWENT-CLASS: A81 D22 L03

CPI-CODES: A12-E10; A12-W12G; D09-B; L03-H04A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 1247U ; 1936U
NUMBERS:

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 1996 2198 2200 2682 3202
3280 3316

Multipunch Codes: 04- 23& 231 236 240 252 359 54&
56& 59& 609 623 627 678

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-168148